

DERWENT-ACC-NO: 1981-72436D

DERWENT-WEEK: 198140

COPYRIGHT 2002 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Forming amorphous silicon film for use in solar battery - by plasma decomposition of cpd. using preliminary ionisation chamber and main reaction chamber

PRIORITY-DATA: 1980JP-0004954 (January 18, 1980)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP <u>56102577</u> A	August 17, 1981		004	

INT-CL (IPC): C23C 11/04; H01L 21/30; H01L 31/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP56102577A

BASIC-ABSTRACT:

Method is described for producing decomposed substance of a cpd. on a substrate in a plasma state to form a film. A preliminary ionization chamber different from a main reaction vessel is provided, and a gas preliminarily ionized within the chamber is introduced to the main reaction vessel. An amorphous silicon film is obtd. while the ionisation ratio is controlled, the preliminarily ionized gas being one of components of the cpd. to be produced its decomposed substance on the substrate or hydrogen, or argon. The cpd. is one of SiH_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 , SiCl_4 , SiF_4 , SiF_2H_2 , SiFCl_3 and SiFH_3 .

SiF_4 is of large bond energy difficult to decompose so that simultaneous use of SiH_4 and SiF_4 has been difficult. In this invention, the SiF_4 is decomposed within the preliminary ionisation chamber and introduced to the main reaction vessel. Useful in the mfr. of low cost solar battery material.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—102577

⑤ Int. Cl.³

C 23 C 11/04

// H 01 L 21/205

31/04

識別記号

庁内整理番号

6737—4K

7739—5F

6824—5F

④ 公開 昭和56年(1981)8月17日

発明の数 2

審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 薄膜生成方法及び装置

機株式会社北伊丹製作所内

① 特 願 昭55—4954

② 出 願 昭55(1980)1月18日

⑦ 発 明 者 行本善則

伊丹市瑞原4丁目1番地三菱電

① 出 願 人 三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目2

番3号

④ 代 理 人 弁理士 葛野信一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜生成方法及び装置

2. 特許請求の範囲

(1) 主反応容器内に化合物を含むガスを導入し、該主反応容器内のガスをプラズマ状態とし、該主反応容器内の化合物の分解生成物を基板上に生成する薄膜生成方法において、上記主反応容器と別に設けた予備イオン化室で予備的にイオン化したガスを上記主反応容器内に直接導入するガスとは別に上記主反応容器内に導入するようにしたことを特徴とする薄膜生成方法。

(2) 予備イオン化室で予備的にイオン化させるガスを、主反応容器内においてその分解生成物を基板上に生成すべき化合物の構成元素のうちの1つとしたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の薄膜生成方法。

(3) 予備イオン化室で予備的にイオン化させるガスを水素としたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の薄膜生成方法。

(4) 予備イオン化室で予備的にイオン化させるガスをアルゴンとしたことを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の薄膜生成方法。

(5) その分解生成物を基板上に生成すべき化合物を SiH_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 , SiCl_4 , SiF_4 , SiF_2H_2 , SiFCl_3 , SiFH_3 のいずれかとしたことを特徴とする特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の薄膜生成方法。

(6) 化合物を含むガスが導入され該ガスをプラズマ状態とし上記化合物の分解生成物を基板上に生成する主反応容器と、この主反応容器と別に設けられ上記主反応容器に直接導入されるガスとは別のガスを予備的にイオン化して上記主反応容器に供給する予備イオン化室とを備えたことを特徴とする薄膜生成装置。

(7) 予備イオン化室で予備的にイオン化させるガスを主反応容器においてその分解生成物を基板上に生成すべき化合物の構成元素のうちの1つとしたことを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の薄膜生成装置。

(1)

(2)

(8) 予備イオン化室で予備的にイオン化させるガスを水素としたことを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の薄膜生成装置。

(9) 予備イオン化室で予備的にイオン化させるガスをアルゴンとしたことを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の薄膜生成装置。

(10) その分解生成物を基板上に生成すべき化合物を SiH_4 , SiHCl_3 , SiH_2Cl_2 , SiCl_4 , SiF_4 , SiF_2H_2 , SiFCl_3 , SiFH_3 のいずれかとしたことを特徴とする特許請求の範囲第6項ないし第9項のいずれかに記載の薄膜生成装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は薄膜の生成方法及びその装置に関するものである。

一般に薄膜の生成方法としては生成用ガスの熱分解を利用するもの、プラズマ分解法を利用するもの、スパッタ法を利用するもの等があり、本発明の方法は上記のうち主としてプラズマ分解法に関するものであるが、他の方法に対しても同様に本発明の趣旨を応用できる。

(3)

は高周波電力のみにて制御しようとしている。この方法においてはガスのイオン化と解離が同時に行なわれる結果、該イオン化および解離のエネルギーが等しくないときは効果的に薄膜生成にガスを利用することができない。 SiH_4 の分解に要するエネルギーは比較的小さく、 H_2 又は H の解離エネルギーは比較的大きい。したがって H_2 又は H の解離を十分に行なうとき、高周波電力を十分大きくする必要があり、そのときのエネルギーが SiH_4 の解離に消費されると解離が進行しすぎて Si 単原子までの分解となつてアモルファスシリコンの生成速度はかえつて減少することとなる。この状態では反応管壁に黄褐色化した膜の生成が観察され、成長膜中でもシリコンの不對電子結合に H がうまく結びついたアモルファスシリコンの生成が妨げられる。

この発明は以上のような従来の問題点に鑑みてなされたもので、プラズマ状態を用いて化合物の分解生成物を基板上に生成する薄膜生成方法において、主反応容器と異なる予備イオン化室を設け、

(5)

近年、低コスト用太陽電池用材料としてプラズマ分解反応によつてシリコンと水素の化合物 SiH_4 の部分的分解を起こさせ、反応生成膜中に Si-H の単一結合ボンドを形成することによつて、アモルファス状態であつて電気的特性のよいシリコン薄膜をステンレス鋼板、ガラス板、セラミック基板等の非結晶素材の上に形成することができることが知られている。この状態の物質をアモルファスシリコンと称している。アモルファスシリコンの生成には上記 SiH_4 (又は SiF_4 など) のプラズマ放電分解によつて SiH_4 を分解し、 SiH , SiH_2 を含む膜を形成することが必要であるが、 SiH 基が多く、 SiH_2 基が少ない膜が良膜であるとされている。また Si のみでは良質な特性が期待できないとされている。このように SiH_4 (又は SiF_4) の分解には適当なエネルギーの供給が必要であり、また適当なガス圧力の制御も必要である。

従来のプラズマ放電法として直流グロー放電法、高周波放電法があり、これらの放電法は導入ガスのイオン化及び化学分解を単一の直流バイアス又

(4)

この予備イオン化室で予備的にイオン化したガスを上記主反応容器内に導入することにより、イオン化率を制御して良好なアモルファスシリコン薄膜を得ることのできる薄膜生成方法とその装置を提供することを目的としている。

以下この発明の一実施例を図について説明する。図面は本発明の一実施例による薄膜生成装置の概略図である。図において、(1)は主反応容器である反応管、(5)は反応管(1)中に設置される基板(6)を加熱する加熱ヒータ、(7)はこの加熱ヒータ(5)を支える架台、(2)は反応管(1)の上下に配置された平行平板電極、(4)はこの平行平板電極(2)に高周波電力を供給する高周波電源、(8)は反応管(1)にイオン化しないガスを供給するためのガス供給口、(3)は反応管(1)中のガスをロータリポンプで排出するためのガス排気口、(9)は反応管(1)に隣接して設けられた予備イオン化室、(10)は予備イオン化室(10)でプラズマを発生させるための高周波コイル、(11)はこの高周波コイル(9)に高周波電力を供給するための高周波電源、(8)は予備イオン化室(10)のガスを反応室

(6)

(1)で散布するためのスプレーである。

また(4)は SiH_4 系(又は SiF_4)ガスを水系で10%に希釈した気体を有するポンペ、(12)はポンペ(4)からの気体の流量を制御するマスフロー制御器、(16)はフォスヒン PH_3 を水系で希釈した気体を有するポンペ、(17)はデボラン B_2H_6 を水系で希釈した気体を有するポンペ、(13)は両ポンペ(16)(17)からの気体の流量を制御するマスフロー制御器、(18)は CF_4 ガスを有するポンペ、(14)はポンペ(18)からの気体の流量を制御するマスフロー制御器、(20)は上記3つのマスフロー制御器(12)(13)(14)を経たガスの反応管(1)への流量を制御するマスフロー制御器、(21)は上記3つのマスフロー制御器(12)(13)(14)を経たガスの予備イオン化室(10)への流量を制御するマスフロー制御器である。

次に動作について説明する。

反応管(1)中の渠台(7)に支持された加熱ヒータ(5)上に基板(6)を設置し、基板(6)を加熱する。そしてイオン化していないガスをマスフロー制御器(2)で制御し、ガス供給口(3)から反応管(1)内に供給する

(7)

法によれば、結合エネルギーの異なる化合物を用いて薄膜を生成する場合においても結合エネルギーの強い化合物は予備イオン化室で分解させてから反応管中に導入することにより、ガスを有効に利用して所望の薄膜を生成することができる。特に SiF_4 は結合エネルギーが大きくて分解しにくく、そのため従来装置では SiH_4 と SiF_4 を同時に使用することは困難であつたが、本発明によれば SiF_4 を予備イオン化室で分解してから反応管内に導入し、 SiH_4 については直接反応管内に導入することにより、所望のアモルファスシリコンを得ることができる。

なおこの発明は上記実施例に限定されるものではなく、その分解生成物を基板上に生成するための化合物としては SiH_4 、 SiHCl_3 、 SiH_2Cl_2 、 SiCl_4 、 SiF_4 、 SiF_2H_2 、 SiFCl_3 、 SiFH_3 のいずれのものであつてもよく、また予備イオン化室でイオン化させるガスは上記化合物の構成元素のうちの1つとしてもよく、また該化合物に係なく、水系あるいはアルゴンとしてもよい。

(9)

とともに、予備イオン化室(10)内でイオン化してスプレー(8)により反応管(1)内に散布する。上記予備イオン化室(10)では高周波電源(11)により高周波コイル(9)に高周波電力を供給してプラズマを発生させ、イオン化するとともに、反応管(1)では高周波電源(11)により平行平板電極(12)を通して高周波電力を供給し、プラズマを発生させる。

ところで供給ガスはポンペ(4)から SiH_4 系(又は SiF_4)ガスを水系で希釈したガスが、マスフロー制御器(12)を通過して供給され、ポンペ(16)からフォスヒン PH_3 の水系で希釈したガスと、ポンペ(17)からのデボラン B_2H_6 の水系で希釈したガスがともにマスフロー制御器(13)を通過して供給され、ポンペ(18)からの CF_4 ガスがマスフロー制御器(14)を通過して供給される。予備イオン化室(10)へ入るガスと反応管(1)へ直接導入されるガスの流量は、マスフロー制御器(12)及び(13)で制御され、最適な流量比でガスが導入される。

以上のような構成および動作を有する本実施例の薄膜生成装置および該装置を用いた薄膜生成方

(8)

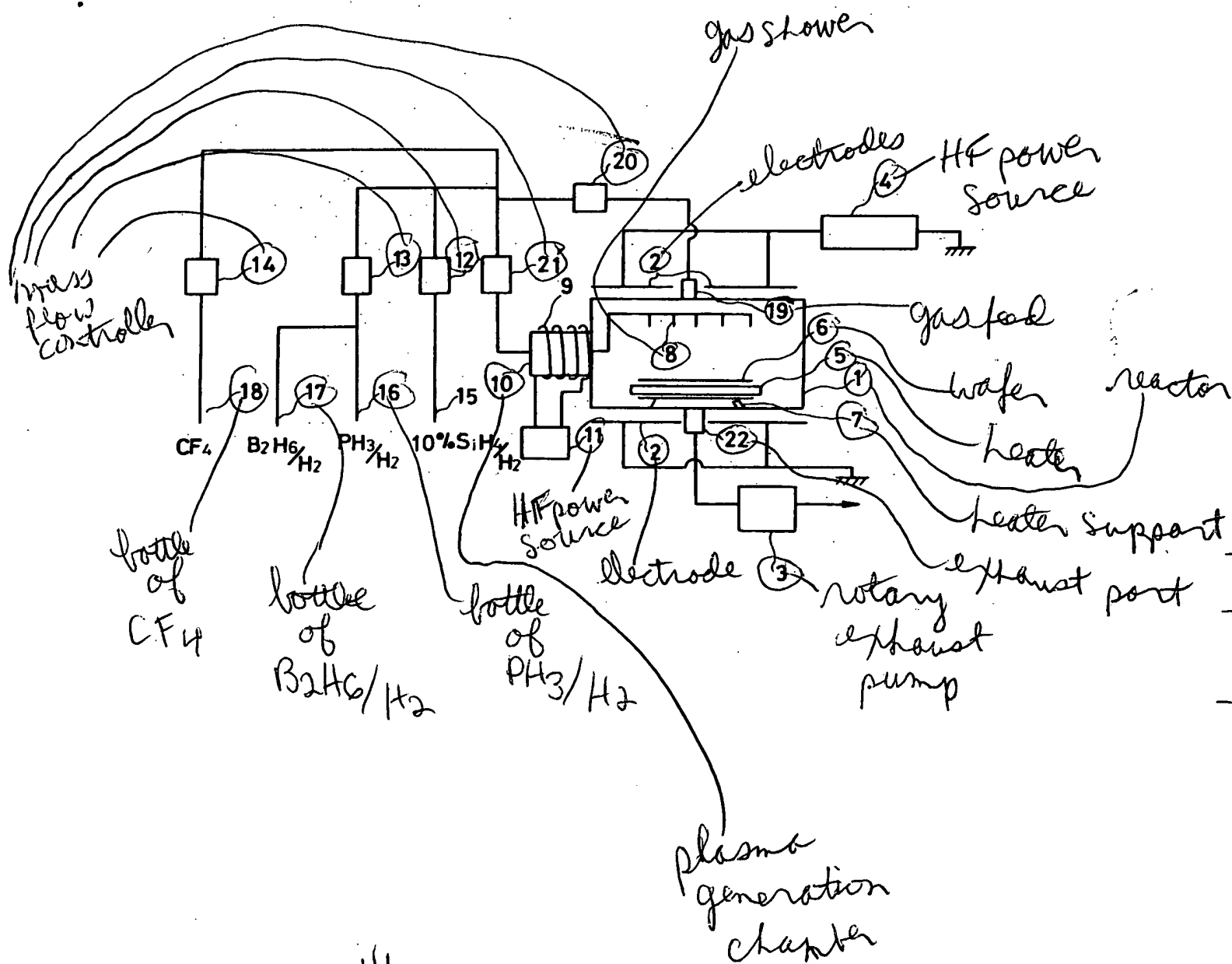
以上のように、この発明の薄膜生成方法および装置にれば、プラズマ状態を用いて化合物の分解生成物を基板上に生成する場合において、主反応容器と異なる予備イオン化室を設け、この予備イオン化室で予備的にイオン化したガスを上記主反応容器内に導入することにより、ガスを有効に利用してアモルファスシリコン等の所望の薄膜を生成できる効果がある。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明の一実施例による薄膜生成装置の概略構成図である。

(1)…主反応容器、(10)…予備イオン化室。

代理人 馬野 信一(外1名)



1026-¹³⁻¹⁴1-12, 15-18, 20-21, 24-36, 39-45, 48-50, 53, 55-58)

1026-(64-70) 72-75

103-(37, 59-62, 71)